A Theoretical Study of The Silver-Catalyzed Olefination Reaction Of Aldehyde Using Siloxyalkenes

Rawan Rifai[*]
Dr. Mohammad Abdul Hakim Badawi[**]

(Received 9 / 2 / 2026. Accepted 10 / 5 / 2026)

□ ABSTRACT □

The mechanism of the aldehyde olefination reaction at the level of theory MN12L/6-31G(d)/SSD in the gas phase and in the presence of the solvent dichloromethane (DCM) was investigated using the SMD and PCM methods at 296.15 K. Computational results indicate that the mechanism can occur alkyne or aldehyde activation (pathway 1 or pathway 2). Pathway 1 has two cases, 1a and 1b, related to spatial factors. 1a and 1b. Pathway 1a is thermodynamically by about $\Delta\Delta G$ = 5.3 kcal/mol and kinetically by about $\Delta E^{\#}$ = 4.4 kcal/mol preferred compared to pathway 1b for the cycloaddition step. The lowest free energy barrier (ΔG = 11.9 kcal/mol) is attributed to pathway 2 compared to pathway 1a (ΔG = 22.7 kcal/mol). Solvent analysis using the SMD method showed that toluene lowers the free energy barrier by about 7.2 kcal/mol compared to the used solvent DCM experimentally. The effect of siloxyalkyne and aldehyde substituents was also studied. Nucleophilic and electrophilic indices confirm the local selectivity of the reaction, and non-covalent interaction indices indicate that the TS1 is more stable than the TS1a.

Keywords: [2+2] cycloaddition, unsaturated ketones, siloxyalkynes, density functional theory (DFT), solution method based on density (SMD).

Copyright **:**Latakia University Journal (Formerly Tishreen) -Syria, The authors retain the copyright under a CC BY-NC-SA 04

[*] **Master's Student, Faculty of Science, Latakia University(Formerly Tishreen) , Latakia, Syria rawan.rifai@latakia-univ.edu.sy.**
[**] **Professor, Faculty of Science, Latakia University(Formerly Tishreen) , Latakia, Syria mohammadabdalhakimbadawi@latatkia-univ.edu.sy**

دراسة نظرية لتفاعل ألكنة الألدهيدات باستخدام سيلوكسي الألكين المحفز بالفضة

روان رفاعي [*]

د. محمد عبد الحكيم بدوي [**]

(تاريخ الإيداع9 / 2 / 2026. قبل للنشر في 10 / 5/ 2026)

□ ملخّص □

تم التحقق من آلية تفاعل ألكنة الألدهيدات عند المستوى النظري MN12L/6-31G(d)/SSD في الحالة الغازية وبوجود المذيب ثنائي كلور الميتان (DCM) باستخدام الطريقتين SMD وPCM عند الدرجة 298.15 K. حيث تشير النتائج الحاسوبية إلى أن الآلية يمكن أن تتم عبر تنشيط الألكين (المسار 1) أو عبر تنشيط الألدهيد (المسار 2) ولدى المسار 1 حالتين هما 1a و1b متعلقتين بالعوامل الفراغية، ويعد المسار 1a مفضلاً ترموديناميكيا بنحو $\Delta\Delta G$ = 5.3 kcal/mol وحركياً بنحو $\Delta E^{\#}$ = 4.4 kcal/mol مقارنة بالمسار 1b بالنسبة إلى مرحلة التحلق. تشير النتائج الحاسوبية إلى أن أخفض حاجز طاقة حرة (ΔG = 11.9 kcal/mol) يعزى إلى المسار 2 مقارنة بالمسار 1a (ΔG = 22.7 kcal/mol). لدى دراسة تأثير المذيبات باستخدام الطريقة SMD تبين أن التولوين يخفض حاجز الطاقة الحرة بنحو 7.2 kcal/mol مقارنة بالمذيب DCM المستخدم تجريبياً. كما تم أيضاً دراسة تأثير متبادلات سيلوكسي الألكين والألدهيد. حيث يؤكد تحليل المؤشرات النيكليوفيلية والإلكتروفيلية على الانتقائية الموضعية للتفاعل، ويشير تحليل مؤشرات التأثيرات المتبادلة غير التكافؤية إلى أن الحالة **TS1** أكثر استقراراً من الحالة **TS1a**.

الكلمات المفتاحية: التحلق [2+2]، الكيتونات غير المشبعة، سيلوكسي الألكين، نظرية الكثافة الوظيفية (DFT)، طريقة المحاليل المستندة على الكثافة (SMD).

حقوق النشر : مجلة جامعة اللاذقية (تشرين سابقاً)– سوريا، يحتفظ المؤلفون بحقوق النشر بموجب الترخيص CC BY–NC–SA 04

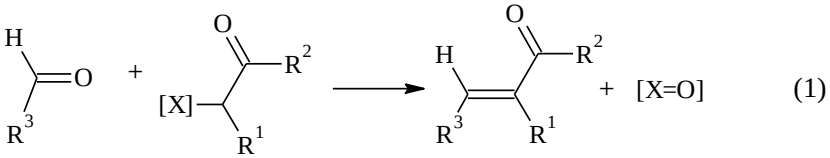
[*] **طالبة ماجيستر، كلية العلوم، جامعة اللاذقية(تشرين سابقاً)، اللاذقية، سوريا rawan.rifai@latakia–univ.edu.sy**

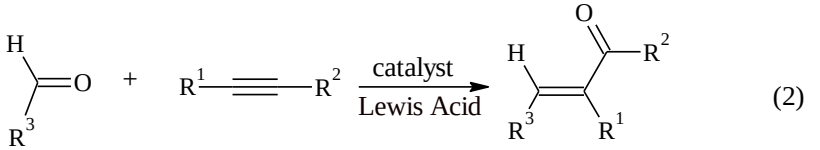
[**] **أستاذ، كلية العلوم، جامعة اللاذقية(تشرين سابقاً)، اللاذقية، سوريا mohammadabdalhakimbadawi@latatkia–univ.edu.sy**

Abbreviation	Meaning in English	المعنى بالعربي
DFT	Density Functional Theory	نظرية تابعية الكثافة
SMD	Solvation Model based on Density	طريقة المذيبات المستندة على الكثافة
PCM	Polarizable Continuum Model	طريقة الاستقطاب المستمر
NCI	Non-Covalent Interactions	التأثيرات المتبادلة غير التكافؤية
RDG	Reduced Density Gradient	تدرج الكثافة المختزلة
AgNTf2	Silver bis(trifluoromethanesulfonyl)imide	1,5-سيكلوأوكتاديين
DCM	Dichloromethane	ثنائي كوريد الميتان
TS	Transition State	الحالة الانتقالية
In	intermediate	حالة وسطية
DMSO	Dimethyl sulfoxide	ثنائي ميثيل سلفوكسيد
Imag. Freq.	Imaginary Frequency	التواتر العقدي (التخيلي)
RDS	rate-determining step	المرحلة المحددة للسرعة (المرحلة البطيئة)
$\Delta\Delta G$	$\Delta\Delta G = \Delta G(\mathrm{A}) - \Delta G(\mathrm{B})$	الفرق بين طاقتي جيبس الحرة لمكونين
$\Delta E^{\#}$	$E^{\#}$(pathway2 - $E^{\#}$(pathway1)	الفرق بين طاقتي تنشيط لمسارين
TIPS-O	Triisopropylsilyl-O	ثلاثي أيزوبروبيل سيليل مرتبط بالأوكسجين

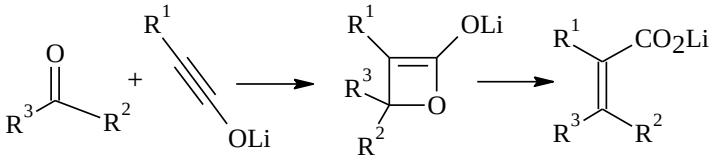
مقدمة:

تعتمد عمليات الألكنة (أو الألفنة) الكربونيلية معظمها عادةً على تفاعل الألدهيد مع كاشف مناسب، الذي يعمل على نقل الأيون الألكيليدي لإعطاء ناتج غير مشبع مع تكوين مصاحب لكمية متكافئة من ناتج الأكسدة (المعادلة 1) [1]. تعد الألكنة الكربونيلية الأريلية استراتيجية بديلة فعالة للغاية واقتصادية لهذه العملية (المعادلة 2)، والتي ينتج حصرياً الناتج المطلوب عن طريق استخدام مزيج من المركب الكربونيلي والألكين مع محفز مناسب [2]، في حين تم تكريس جهود مكثفة لتطوير طريقة الألكنة هذه، ولكن تستخدم العمليات المبلغ عنها عادة إما كميات كبيرة من أحماض لويس شديدة الفعالية [3-12] أو اجراء هذه التحولات عند درجات حرارة مرتفعة [13-16].



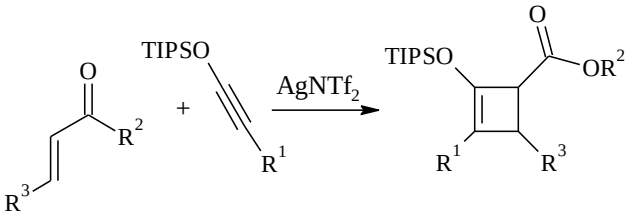


تعد أيضاً الاستراتيجية الكيميائية الضوئية لهذه العملية في ظل ظروف معتدلة وإن كانت بكفاءة منخفضة [18,17] مناسبة ايضاً، كما تم دراسة تأثير استخدام الاينولات (ynolates) المحبة جداً للنواة على هذا التحول على نطاق واسع [27-19] (المعادلة 3).



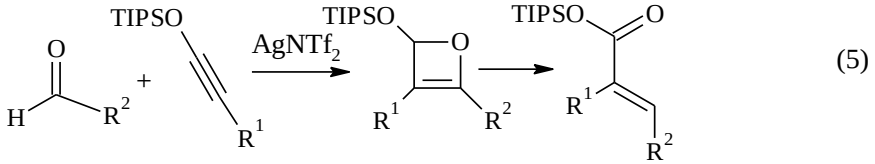
(3)

على الرغم من التقدم الكبير الذي تم إحرازه، إلا أن تطوير الألكنة الأريلية الانتقائية الكيميائية والتي من شأنها أن تستمر في ظل ظروف معتدلة وتظهر سرعة حفزية عالية لم يتم تحقيقها بعد، وسيكون لمثل هذا التحول إمكانات كبيرة للتنفيذ على نطاق واسع في الاصطناع العضوي، وفي هذا السياق، قام Sun وزملاؤه مؤخراً باستخدام AgNTf2 كمحفز فعال للغاية لتفاعل التحلق [2+2] لسيلوكسي الألكينات مع الكيتونات غير المشبعة [29,28] (المعادلة 4).

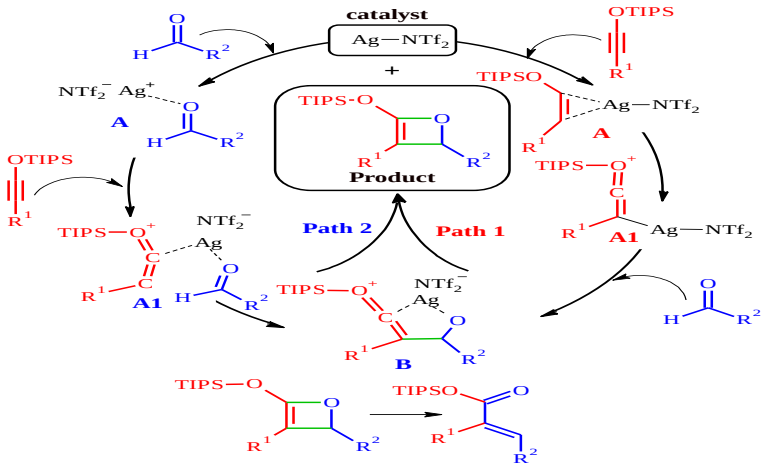


(4)

تم العثور على مثل هذه التفاعلات لتستمر في ظل ظروف معتدلة للغاية، وعلى أساس هذا الاكتشاف، قامت مجموعة Sun بتطوير الألكنة الكربونيلية المحفزة بالفضة باستخدام الألكينات الغنية بالإلكترونات [30] (المعادلة 5)؛ إذ يمثل هذا التحول طريقة بسيطة وفعالة وانتقائية كيميائياً للغاية لتحويل الألدهيدات إلى استيرات غير مشبعة باستخدام سيلوكسي الألكين. فضلاً عن ذلك، لوحظت انتقائية ممتازة لمجموعة من الألدهيدات باستخدام 1–سيلوكسي–1–بروبين أو 1–سيلوكسي–1–هيكسي، ويوضح المخطط 1 الآلية المفترضة للألكنة الكربونيلية المحفزة بالفضة مع سيلوكسي الألكين [30].



(5)



المخطط 1: الآلية المفترضة لتفاعل ألكنة الألدهيد مع سيلوكسي الألكين من قبل Sun [30].

تشير الدراسات السابقة إلى أن AgNTf2 يخضع لاستناد متوازن سريع مع الألكينات الغنية بالإلكترون. على الرغم من أنه لا يمكن استبعاد تنشيط الألدهيد في هذه المرحلة، فيمكن أن تبدأ الألكنة باستناد سيلوكسي الألكين إلى محفز الفضة AgNTf2 لإعطاء مركب Ag−Alkyne، والذي يمكن تمثيله على شكل بنيتين طنينيتين (**A** و**A1**) [28]. يؤدي إدراج الألدهيد اللاحق إلى تشكل الحالة الوسطية **B**، والتي تتحول بعد ذلك إلى ناتج التحلق (سيلوكسي الأوكسيتن). على الرغم من أن الحالة الوسطية لم يتم إثباتها تجريبياً حتى الآن، ولكن تشير الدراسة السابقة حول التحلق [2+2] لسيلوكسي الألكينات [28] (بالإضافة إلى الدراسات النظرية ذات الصلة [11]) إلى أن تشكل الناتج (الأوكسيتن) ناشئ على الأرجح عن عملية بمرحلة واحدة، ويتوقع أن يخضع هذا الأخير لعملية فتح الحلقة لإعطاء E-enolate المفضل بسبب الدوران الخارجي الانتقائي السائد للمجموعة R^2. توفر هذه الآلية تفسيراً للانتقائي العالية للألكنة في حالة إذا كان المتبادل R^1 صغيراً. فضلاً عن ذلك، من المتوقع أن يؤدي الحجم المتزايد للمتبادل R^1 إلى تقليل التفضيل النشط للدوران الخارجي الانتقائي للمجموعة R^2 بسبب زيادة التنافر الفراغي بين R^1 وR^2. على الرغم من هذه الاكتشافات المثيرة للجدل، لم يتم تحقيق آلية هذا التفاعل نظرياً.

أهمية البحث وأهدافه:

1. التحقق من ألية تفاعل الألكنة (الألفنة) المحفز بالفضة للألدهيدات مع سيلوكسي الألكن الموضحة في المخطط 2.
2. دراسة تأثير متبادلات الألدهيد والألكين في الانتقائية الموضعية للتفاعل.
3. دراسة تأثير المذيبات في فعالية التفاعل.
4. تحليل المؤشرات الإلكتروفيلية والنيكليوفيلية للمواد المتفاعلة.
5. تحليل طوبوغرافية التأثيرات المتبادلة غير التكافؤية NCI وكذلك تدرج الكثافة المنخفضة RDG.
6. تحليل النتائج ومقارنتها مع نتائج نظرية سابقة إن وجدت أو ذات صلة بالتفاعل المدروس.

أصبحت الكيمياء الحاسوبية أداة لا غنى عنها للفهم العميق للخطوات الأولية التي تضبط التفاعلات الحفزية. إلى جانب الاستنتاجات الدقيقة للمعطيات التجريبية (على سبيل المثال، معدلات التفاعل أو المحتوى الحراري للتفاعل أو الطاقات الحرة)، فإنه يسمح أيضا بتحليل الأنظمة الجديدة، أي التي لم يتم تصنيعها بعد. ولهذه النقطة أهمية خاصة في مثل هذا المجال الكيميائي، حيث تدفع التطبيقات الصناعية الأبحاث الأساسية بقوة. وفي هذا السياق، ينبغي لنهج النمذجة أن يعطي إجابة موثقة للمشاكل التي سيتم تقييمها في وقت مقبول. ليس من المستغرب أن تصبح نظرية الكثافة الوظيفية DFT الوسيلة الحسابية المميزة في هذا المجال المهم من الكيمياء الحديثة.

طرائق البحث ومواده:

استُخدمت الوظيفية MN12L [31] مع مجموعتي الأساس 6-31G(d) من أجل العناصر الأساسية، وSDD مع التوابع الكاذبة من أجل ذرة الفضة للبحث عن هياكل مكونات الدورة الحفزية باستخدام طريقة المحاليل المستندة على الكثافة (SMD) [32] مع المذيب ثنائي كلوريد الميتان (DCM) كما هو مُطبق في حزمة برنامج Gaussian 03 [33]. صححت طاقات البنى المستقرة لجميع المكونات في الحالة الغازية باستخدام الوظيفة نفسها، ولكن مع مجموعة الأساس 6-311+G(d,p) للذرات الأساسية بتطبيق طريقة الاستقطاب المستمر (PCM) [34] وكذلك SMD بوجود

مذيبات مختلفة. استُخدم البرنامج NCIplot [35]، لتمثيل التأثيرات المتبادلة غير التكافؤية في الجزيء. حُسبت مؤشرات Parr، والمؤشرات النيكليوفيلية، والإلكتروفيلية وفقًا للعلاقات الواردة في المراجع [37,36]. حسبت تغيرات طاقات جيبس الحرة الحفزية لجميع مكونات على امتداد الدورة ، وكذلك طاقات التنشيط الحرة تبعاً للعلاقتين الآتيتين عند الدرجة 298.15 K:

$$\Delta G_{298.15} = \sum_{\text{Products}} (E_e + G_{\text{corr}}) - \sum_{\text{Reagents}} (E_e + G_{\text{corr}})$$

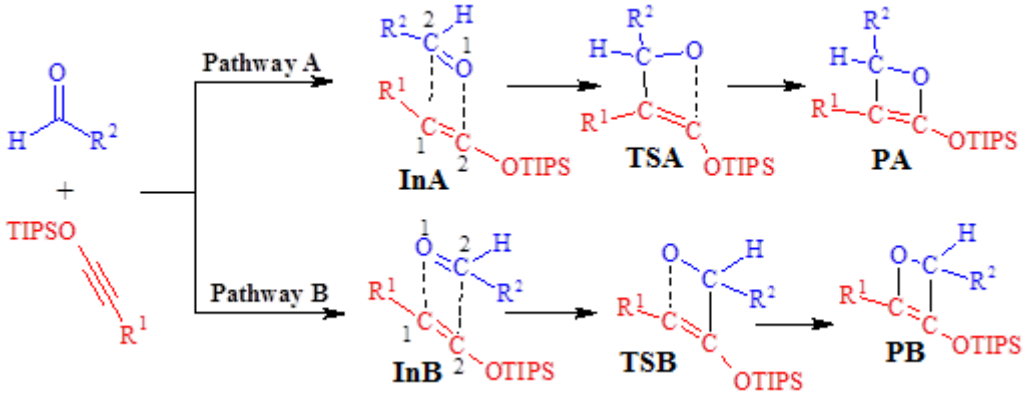
$$E^{\#} = \Delta G_{\text{TS}} - \Delta G_{\text{Intermedeat}}$$

حيث تمثل E_e الطاقة الالكترونية الكلية، و G_{corr} طاقة جيبس الحرة المصححة المحسوبة تبعاً للترموديناميك الإحصائي لكل لمكون في الدورة الحفزية، و ΔG_{TS} تغير طاقة جيبس الحرة للحالة الانتقالية ذات الصلة بالمرحلة المحددة لسرعة التفاعل (RDS)، و $\Delta G_{\text{intermediat}}$ تغير طاقة جيبس الحرة للحالة الوسطية الواقعة قبل الحالة الانتقالية في مخطط تغيرات طاقة جيبس العامة للآلية. يمثل $\Delta\Delta G$ الفرق بين طاقة جيبس الحرة لتشكل مركبين، كمثال $\Delta\Delta G$ = ΔG(Ag-Aldehyde) - ΔG(Ag-Alkyne).

النتائج والمناقشة:

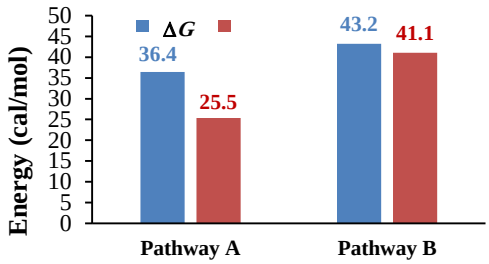
1- تحليل تغيرات طاقات جيبس الحرة لمرحلة تحلق الألدهيد مع سيلوكسي الألكن غير المحفزة.

سنناقش في هذه الفقرة تغيرات طاقة جيبس الحرة لمرحلة التحلق للتفاعل الألدهيد مع سيلوكسي الألكين غير المحفز. يمكن أن يحدث هذا التفاعل عبر مسارين كما هو موضح في المخطط 2. ترتبط ذرة الكربون C2 للألدهيد في المسار A مع المركز C1 لسيلوكسي الألكين، أما في المسار B، فترتبط الذرة C2 للألدهيد مع الذرة C2 للألكين. يمثل الشكل 1 حواجز الطاقة الحرة وطاقات التنشيط المحسوبة عند المستوى النظري MN12L/6-31G(d)/SSD باستخدام الطريقة SMD مع المذيب DCM لكلا المسارين A و B.



المخطط 2: الآلية غير المحفزة للألدهيد مع سيلوكسي الألكين (مرحلة التحلق).

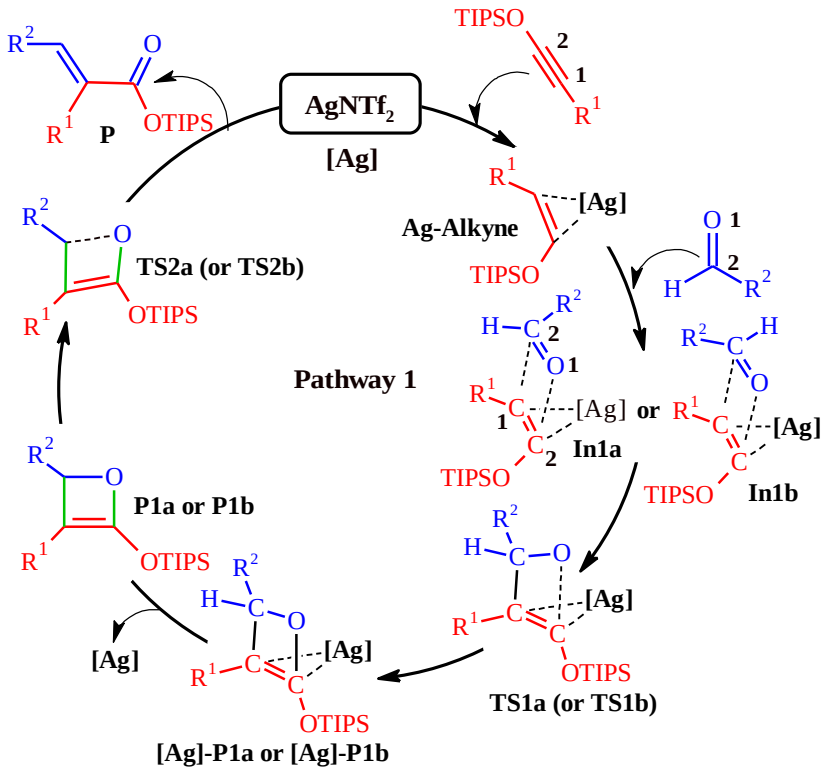
يتضح من هذا الشكل، أن المسار A يتطلب حاجز طاقة حرة وطاقة تنشيط أقل بنحو 6.8 kcal/mol و15.6 kcal/mol على الترتيب مقارنةً بالمسار B. وبالتالي، يكون المسار A مهيمناً من الناحيتين الترموديناميكية والحركية. تتفق هذه النتيجة مع تحليل المؤشرات النيكليوفيلية والإلكتروفيلية الشاملة والموضعية للألدهيد وسيلوكسي الألكين (انظر الشكل 11 في الجزء 8.4). كنتيجة، لا يمكن أن يحدث التفاعل غير المحفز عبر أي من المسارين؛ لأنه يواجه حواجز طاقة حرة عالية.



الشكل 1. يوضح حواجز الطاقة الحرة (ΔG) وطاقات التنشيط الحرة ($E^{\#}$) لكلا المسارين A وB.

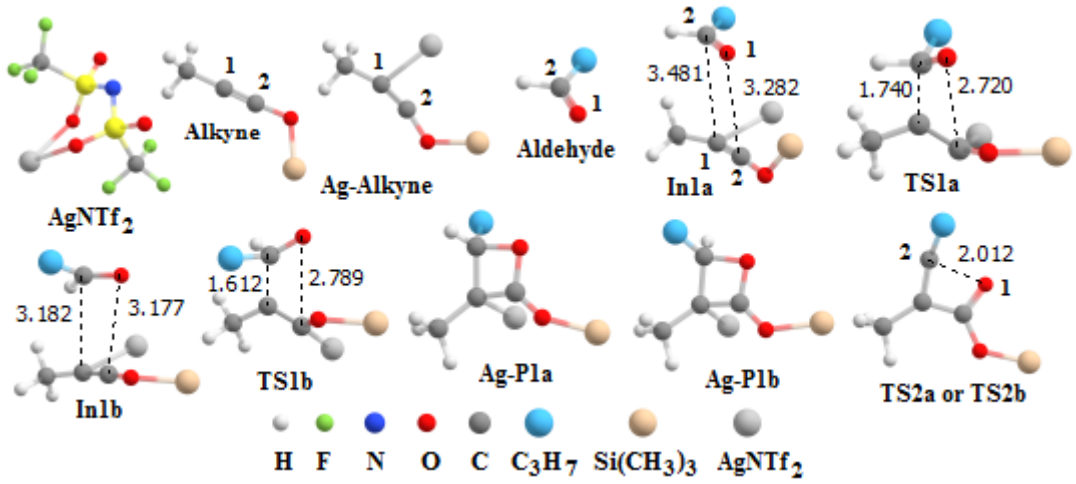
2-تحليل البنى الهندسية المثلى لمكونات الدورة الحفزية ذات الصلة بالمسار 1.

يبين المخطط 3 الآلية المفصلة للمسار 1، التي تبدأ بتنشيط الألكنة بوساطة **$AgNTf_2$** لتكوين مركب ألكين الفضة **(Ag-Alkyne)**، ثم يخضع هذا الأخير لعملية التحلق مع الألدهيد. هنا توجد حالتين: إما أن يستند الألدهيد بحيث تكون ذرة الهيدروجين للألدهيد في الجهة المعاكس لذرة الفضة (المسار 1a) ليشكل الحالة الوسطية **In1a** أو باتجاهها (المسار 1b) ليشكل الحالة **In1b**. يتشكل بعد ذلك المعقدين **Ag-P1a** أو **Ag-P1b** على مرحلة واحدة عبر الحالتين الانتقاليتين **TS1a** أو**TS1b**، على الترتيب، وبعد خروج المحفز نحصل على



المخطط 3: الآلية المفصلة للدورة الحفزية عبر المسار 1 لتفاعل ألكنة الألدهيد مع سيلوكسي الألكين.

ناتجي التحلق **P1a** أو **P1b**. وأخيراً يخضع هذان الناتجان لفتح الحلقة ليشكلا ناتج الألكنة نفسه **P** عبر الحالتين الانتقاليتين **TS2a** أو **TS2b**. تجدر الإشارة هنا أن ناتجي التحلق (الأوكستين) يتم على مرحلة واحدة كما هو متوقع من الدراسات النظرية السابقة حول التحلق [2+2]. يوضح الشكل 2 البنى الهندسية لمكونات الدورة الحفزية على امتداد المسار من أجل تفاعل سيلوكسي الألكين والإلدهيد (butanal) عندما R^2 = Propyl (C_3H_7). يرد في الجدول 1 بعض مميزات الحالات الوسطية والانتقالية. نلاحظ من الشكل 2 أن المسافة الفاصلة C – C في



الشكل 2: البنى المثلى لمكونات الدورة الحفزية على امتداد المسار 1 المحددة عند المستوى النظري MN12L/6-31G(d)/SDD باستخدام الطريقة SMD مع مذيب DCE. المسافات الفاصلة بالأنغستروم.

الجدول 1. قيم بعض مميزات الحالات الانتقالية ذات الصلة بالمسار 1 من أجل $R^1 = C_4H_7$ حيث يشير الاختصار imaginary frequency =Imag. Freq. إلى التواتر التخيلي.

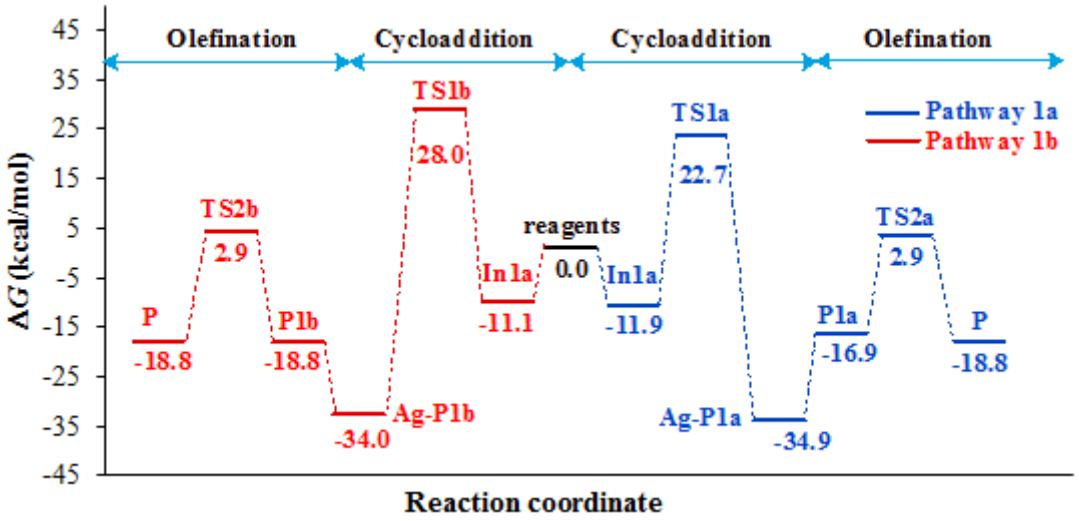
Transition state	distance (Å)	Imag. Freq. (cm–1)	intermediate	distance (Å)
TS1a (C1 – C2)	1.740	103.2i	In1a (C – C)	3.481
TS1a (C2 – O1)	2.720		In1a (C – O)	3.282
TS1b (C1 – C2)	1.612	184.6i	In1b (C – C)	3.182
TS1b (C2 – O1)	2.789		In1b (C – O)	3.177
TS2a or TS2b (C2 – O1)	2.012	-681.5i		

الحالة **TS1a** أطول مما هي للحالة **TS1b**، وهذا يعني أن الأولى ستتشكل بصورة أبكر من الأخيرة، ولذلك يتوقع أن تكون طاقة الأولى أخفض. فضلاً عن ذلك، يشير الجدول 1 إلى أن الحالتين **TS2a** و**TS2b** متمتعتان بالمميزات نفسها، لذلك فهما يؤديان إلى تشكل ناتج الألكنة نفسه.

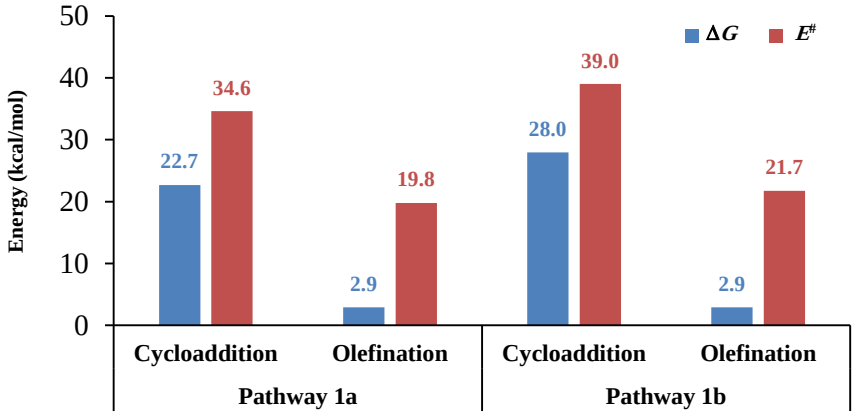
3- تحليل تغيرات طاقات جيبس الحرة ذات الصلة بالمسار 1.

يوضح الشكل 3 مخطط تغيرات طاقات جيبس الحرة الموافقة للحالات الانتقالية ΔG وطاقات التنشيط الحرة ($E^{\#}$) بالنسبة لوضع ذرة الهيدروجين للألدهيد إما بالجهة المعاكسة لذرة الفضة (المسار 1a) أو بجهتها (المسار1b)، في حين يعرض الشكل 4 حواجز الطاقات الحرة وطاقات التنشيط الحرة لكلا المرحلتين التحلق والألكنة، حيث تبدأ مرحلة التحلق من المواد المتفاعل وتنهي بتشكل ناتج التحلق **P1a** أو **P1b** عبر الحالة الانتقالية **TS1a** أو **TS1b**، في حين تبدأ مرحلة الألكنة من ناتج التحلق **P1a** أو **P1b** لإعطاء الناتج النهائي **P** عبر الحالة الانتقالية

TS2a أو **TS2b** لكلا المسارين 1a و1b. تشير النتائج الحاسوبية الواردة في الشكلين 3 و4 إلى أن مرحلة التحلق **TS1a** أو **TS1b** تمثل المرحلة المحددة لسرعة التفاعل، التي تصادف حاجز طاقة قدرها 22.7 kcal/mol و28.0 kcal/mol، على الترتيب، ويعد المسار 1a السائد ترموديناميكياً بنحو $\Delta\Delta G$ = 5.3 kcal/mol، وكذلك الأمر حركياً بنحو $\Delta E^{\#}$ = 4.4 kcal/mol مقارنة بالمسار 1b.



الشكل 3: مخطط تغيرات طاقات جيبس الحرة على امتداد الدورة الحفزية تبعا للمسارين 1a و1b المحسوبية عند المستوى النظري MN12L/6-31G(d)/SDD باستخدام الطريقة SMD مع مذيب DCE.

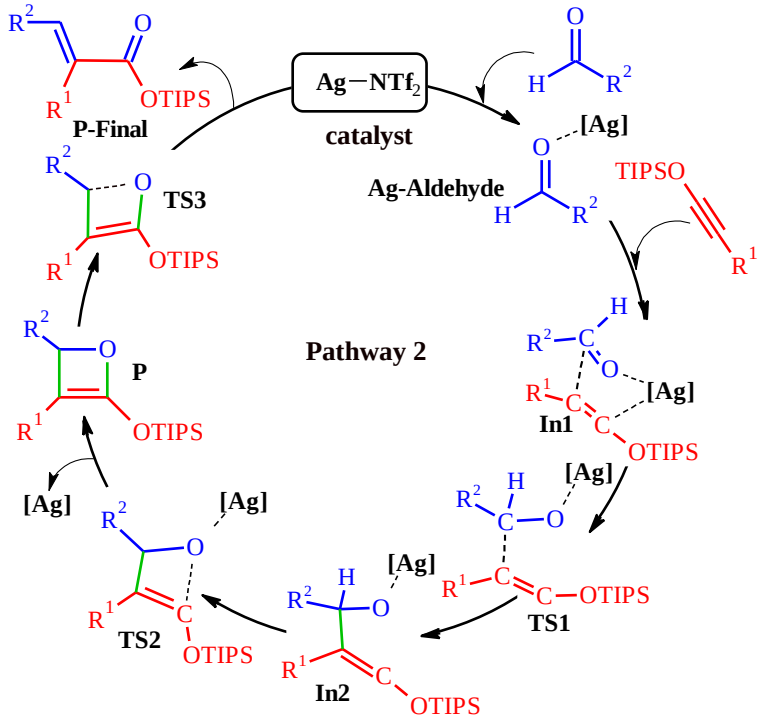


الشكل 4: حواجز الطاقة الحرة وطاقات التنشيط لمرحليتي التحلق والألكنة تبعاً للمسارين 1a و1b.

4- تحليل البنى الهندسية المثلى لمكونات الدورة الحفزية ذات الصلة بالمسار 2.

لقد ذكرنا سابقاً أنه يمكن تنشيط الألدهيد بتفاعله مع المحفز $AgNTf_2$ ليشكل المعقد **Ag-Aldehyde** الذي يخضع لعملية التحلق مع الألكين تبعاً للمسار 2 كما هو موضح في المخطط 4. يشير هذا المخطط إلى أن تشكل ناتج التحلق يتم على مرحلتين بدءاً من تشكل الحالة الوسطية **In1** نتيجة لاستناد الألكن إلى المعقد **Ag-Aldehyde** المؤدي إلى تشكل الحالة الوسطية **In2** عبر الحالة الانتقالية **TS1**، ثم يتشكل ناتج التحلق **P** عبر الحالة الانتقالية **TS2** بعد خروج المحفز، وتتم عملية الألكنة كما في المسار 1. يوضح الشكل 5 البنى الهندسية لمكونات الدورة الحفزية عبر المسار 2. نلاحظ من هذا الشكل أن المسافة الفصلة C1 – C2 في **TS1** (1.873 Å) للمسار 2 أطول

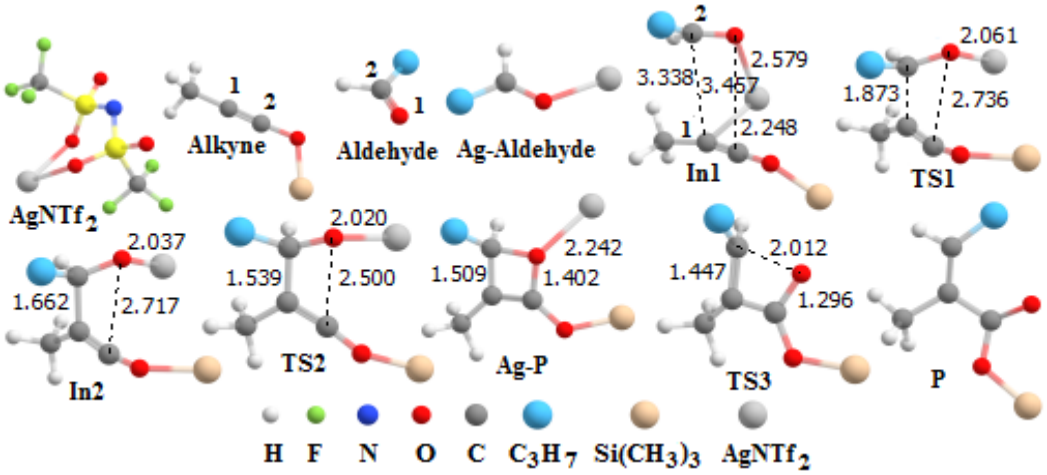
مما هي للحالة TS1a في المسار 1 (1.740 Å)، وهذا ما يشير على أن **TS1** ستتشكل بصورة أبكر مما للحالة TS1a، ويتوقع أن تكون طاقة جيبس الحرة الموافقة لحالة **TS1** أخفض مقارنة بالحالة **TS1a**.



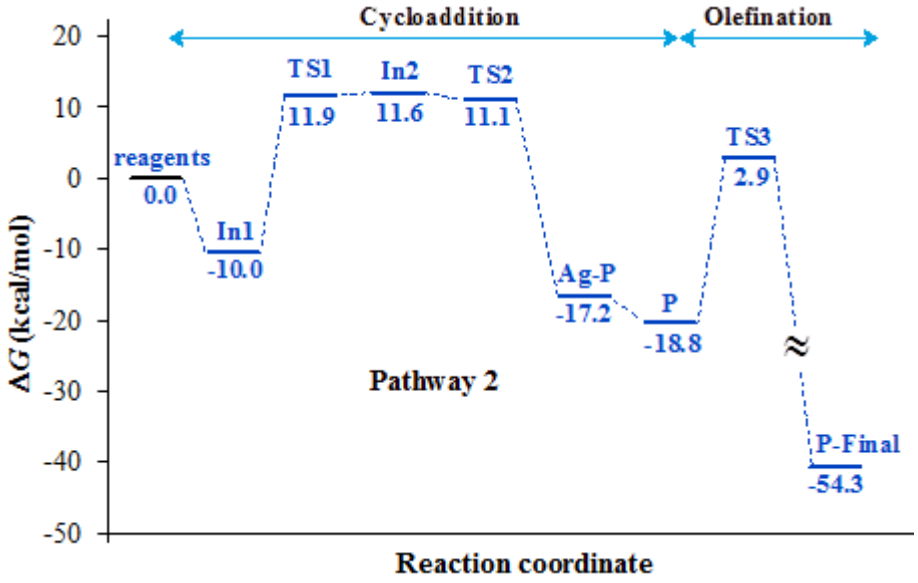
المخطط 4: الآلية المفصلة للدورة الحفزية عبر المسار 2 لتفاعل ألكنة الألدهيد مع سيلوكسي الألكين.

5- تحليل تغيرات طاقات جيبس الحرة ذات الصلة بالمسار 2.

يوضح الشكل 6 مخطط تغيرات طاقات جيبس الحرة ΔG وطاقات على امتداد الدورة الحفزية تبعا للمسار 2، كما هو واضح من الشكل 5 العائد للمسار 2 أن الحالة **TS1** تمثل المرحلة المحددة لسرعة التفاعل، ويبلغ حاجز الطاقة الموافق نحو 11.9 kcal/mol، ونجد أيضاً أن هذا الحاجز أخفض مما هو في المسار 1a



الشكل 5: البنى الهندسية لمكونات الدورة الحفزية على امتداد المسار 2. المسافات الفاصلة بالأنغستروم.

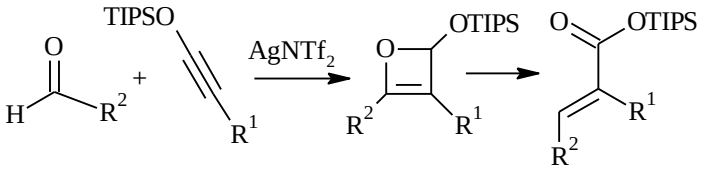


الشكل 6: مخطط تغيرات طاقات جيبس الحرة على امتداد الدورة الحفزية تبعا للمسار 2 المحسوبية عند المستوى النظري MN12L/6-31G(d)/SDD باستخدام الطريقة SMD مع مذيب DCE.

بنحـو 10.8 kcal/mol، وكذلك الأمر بالنسبة إلى طاقة التنشيط ($\Delta E^{\#}$ = 12.7 kcal/mol)، وبذلك يعد المسار 2 السائد ترموديناميكياً وحركياً. من الجدير بالذكر أن طاقة جيبس الحرة لتشكل المعقد **Ag-Alkyne** (ΔG = -15.6 kcal/mol) أخفض مما هي للمعقد **Ag-Aldehyde** (ΔG = -6.5 kcal/mol)، وهذا يعني أن تشكل المعقد الفضة الألكيني أكثر تلقائيةً من تشكل المعقد الفضة الألدهيدي، وهذا يتفق مع الملاحظات التجريبية [30]، ومع ذلك يخضع التفاعل المدروس للمسار 2 لأنه يصادف أخفض حاجز طاقة للمرحلة المحددة للسرعة.

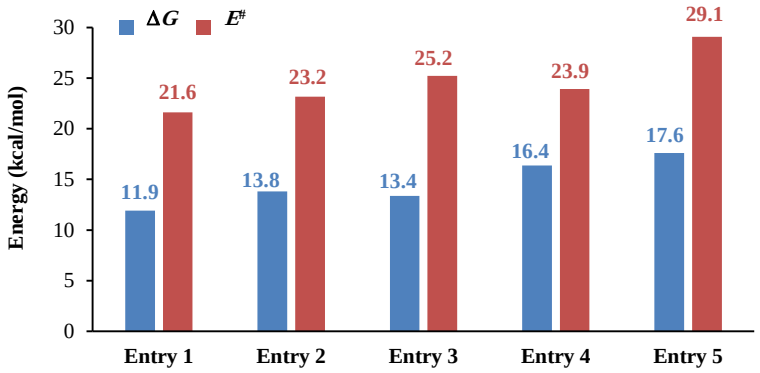
6-تأثير متبادلات سيلوكسي الألكن والألدهيد

كما ذكر سابقا أن حجم المتبادل R^1 يبدي تأثيراً كبيراً في الانتقائية العامة للألكنة بسبب الدوران الخارجي الانتقائي السائد للمجموعة R^2. لذلك قمنا باختيار عدة متبادلات كما هو موضح في الشكل 7. يوضح الشكل 8 حواجز الطاقة الحرة وطاقات التنشيط الحرة ذات الصلة بالمرحلة المحددة لسرعة التفاعل الحفزية تبعا للمسار 2 المحسوبية عند المستوى النظري المحسوبية عند المستوى النظري MN12L/6-31G(d)/SDD باستخدام الطريقة SMD مع مذيب DCE.



Entry 1: $R^1 = CH_3$, $R^2 = C_3H_7$ Entry 3: R^1 = Ph, $R^2 = C_4H_9$
Entry 2: $R^1 = CH_3$, $R^2 = C_4H_9$ Entry 4: $R^1 = CH_3$, $R^2 = C_6H_5NO_2$
Entry 5: R^1 = Ph, $R^2 = C_6H_5NO_2$

الشكل 7: تفاعل ألكنة بعض متبادلات سيلوكسي الألكينات والألدهيدات.

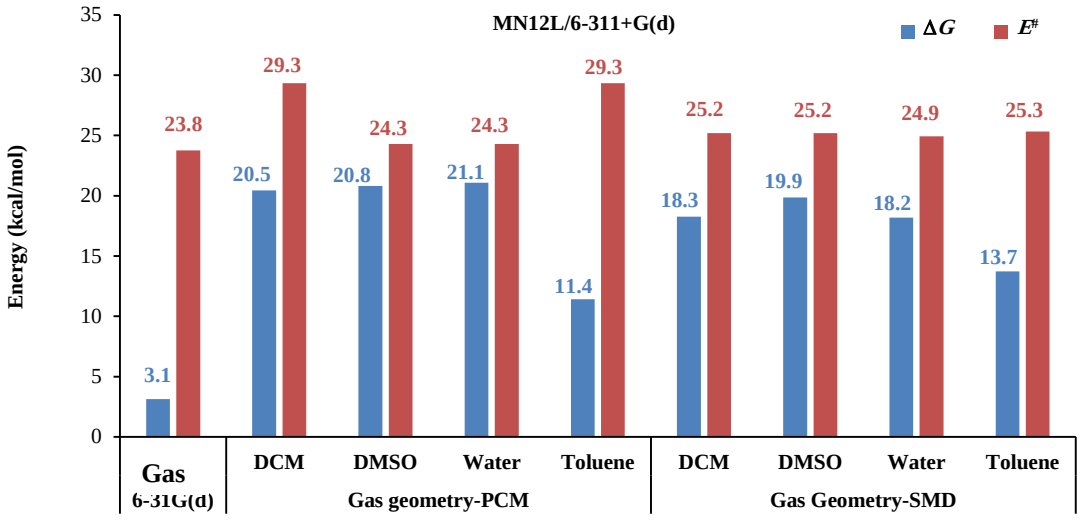


الشكل 8: حواجز الطاقة الحرة وطاقات التنشيط ذات الصلة بالمرحلة المحددة لسرعة التفاعل (TS1) تبعاً للمسار 2 السائد من أجل جميع المتبادلات المدروسة؛ حيث $E^{\#} = \Delta G(TS1) - \Delta G(In1)$.

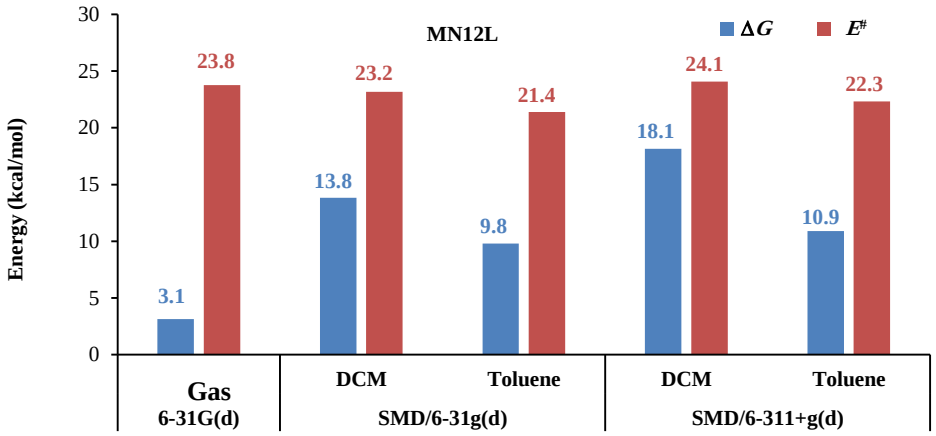
يتضح من الشكل 7 أن أدنى حاجز طاقة حرة (13.4 kcal/mol) لمرحلة التحلق تعزى إلى **Entry 1**؛ أي في حالة $R^1 = CH_3$ و$R^2 = C_3H_7$. نلاحظ أيضاً أن أعلى حاجز طاقة حرة وطاقة تنشيط تُعزى إلى **Entry 5**؛ أي في حالة $R^1 = Ph$ و$R^2 = C_6H_5NO_2$، وذلك بسبب التنافر الفراغي بين R^1 وR^2، وهذا ما يتوافق مع الملاحظات التجريبية [30]، وبناءً على قيم حواجز الطاقة (ΔG)، يمكن ترتيب فعالية المدخلات في عملية التحلق على النحو الآتي: **Entry 1 > Entry 3 > Entry 2 > Entry 4 > Entry 5**.

7- تأثير المذيبات المتنوعة

تبدي طبيعة المذيب في معظم التفاعلات الكيميائية تأثيراً كبيراً في توزع الشحنات على المراكز الذرية للحالات الانتقال، مما يؤثر بدوره في الخصائص الترموديناميكية والحركية للتفاعلات. اخترنا بعضاً من أكثر المذيبات استخداماً في التفاعلات الحفزية، بما في ذلك المذيب DCM المستخدم في التجربة. تجدر الإشارة هنا إلى أن حواجز الطاقة الحرة المتعلقة بالمرحلة المحددة لسرعة التفاعل (**TS1**) وطاقات التنشيط ذات الصلة بالمسار 2 من أجل **Entry 2** (الشكل 9) حسبت نتيجة تصحيح الطاقة لمكونات الدورة الحفزية المحددة عند المستوى النظري MN12L/6-31G(d) في الحالة الغازي بوجود مذيبات مختلفة باستخدام الطريقتين SMD و PCM عند المستوى النظري نفسه ولكن مع مجموعة أساس 6-311+G(d). يوضح الشكل 9 أن الطريقة SMD تقدم حواجز طاقة حرة أخفض لمرحلة التحلق مقارنة بالطريقة PCM، باستثناء وجود التولوين؛ حيث يعزى أخفض حاجز طاقة حرة (11.4 kcal/mol و13.7 kcal/mol تبعاً للطريقتين المستخدمتين PCM و SMD، على الترتيب) إلى التولوين مقارنةً بالمذيبات الأخرى، لذلك، يُعدّ التولوين نظرياً أكثر ملاءمةً للتفاعل المدروس من مذيب DCM المُستخدم تجريبياً. قمنا أيضاً بتحليل النتائج الحاسوبية للبنى المحسنة عند المستوى النظري MN12L/6-31G(d)-SDD مع الطريقة SMD بوجود DCM والتولوين. صححت طاقات هذه البنى المستقرة عند نفس المستوى النظري باستخدام SMD، ولكن مع مجموعة الأساس 6-311+G(d) بوجود كلا المذيبين (الشكل 10). تشير نتائج



الشكل 9: حواجز الطاقة الحرة ΔG وطاقات التنشيط الحرة $E^{\#}$ العائدة إلى مرحلة التحلق المحسوبة باستخدام الطريقتين PCM وSMD بوجود مذيبات مختلفة من أجل Entry 2؛ حيث $E^{\#} = \Delta G(TS1) - \Delta G(In1)$.



الشكل 10. حواجز الطاقة الحرة ΔG وطاقات التنشيط الحرة $E^{\#}$ العائدة إلى مرحلة التحلق المحسوبة باستخدام الطريقتين PCM وSMD بوجود التولوين وDCM من أجل Entry 2.

الطريقة SMD إلى أن أخفض حاجز طاقة حرة وطاقة تنشيط حرة يعزى أيضاً إلى مذيب التولوين. عموماً، تُعد الطريقة SMD/6-311+G(d) (الشكل 9) أكثر ملاءمةً من حيث الطاقة مقارنة بتصحيح طاقة البنى المستقرة في الحالة الغازية (Gas-geometry-SMD) (الشكل 10)، ويعد التولوين كما ذكرنا أعلاه الأكثر ملاءمة للتفاعل المدروس.

8- تحليل المؤشرات النيكليوفيلية والإلكتروفيلية العامة والموضعية للكواشف

تبين المؤشرات النيكليوفيلية والإلكتروفيلية الشاملة والموضعية أي الكاشف الأقوى نيوكليوفيلياً أو إلكتروفيلياً، وتحدد المراكز الذرية الأكثر نشاطا التي تتحكم بالانتقائية الموضعية للتفاعل. ترد قيم للمؤشرات الشاملة والموضعية للكواشف ذات الصلة بـ **Entry 1**، المحسوبة عند المستوى النظري MN12L/6-31G(d)-SDD باستخدام طريقة SMD مع DCM، في الجدولين 2 و3. حُسبت هذه المؤشرات وفقاً للعلاقات المذكورة في المراجع [37,36]. يبين الجدول 2 أن كل من معقد الفضة (AgNTf2)، والألدهيد، والألكين يقع ضمن الإلكتروفيليات القوية

(ω = 3.09 eV)، والمتوسطة (ω = 1.09 eV)، والمهمشة (ω = 3.31 eV) على الترتيب [36]، ووفقاً لقيم المؤشرات النيكليوفيلية، تُصنف هذه المركبات على أنها إلكتروفيليات مهمشة (N = 1.38 eV)، ومهمشة (N = 2.61)، ومعتدلة (N = 2.06 eV) على الترتيب [36]. فضلاً عن ذلك، إن الكمون الكيميائي لكل من الألكين والألدهيد أكبر مما هو لمعقد الفضة؛ وبذلك، تنتقل الكثافة الإلكترونية من الألكين أو الألدهيد إلى معقد الفضة، وتشير مقارنة المؤشرات الإلكتروفيلية للمركب **Ag-alkyne** والألدهيد إلى أن للمركب **Ag-alkyne**

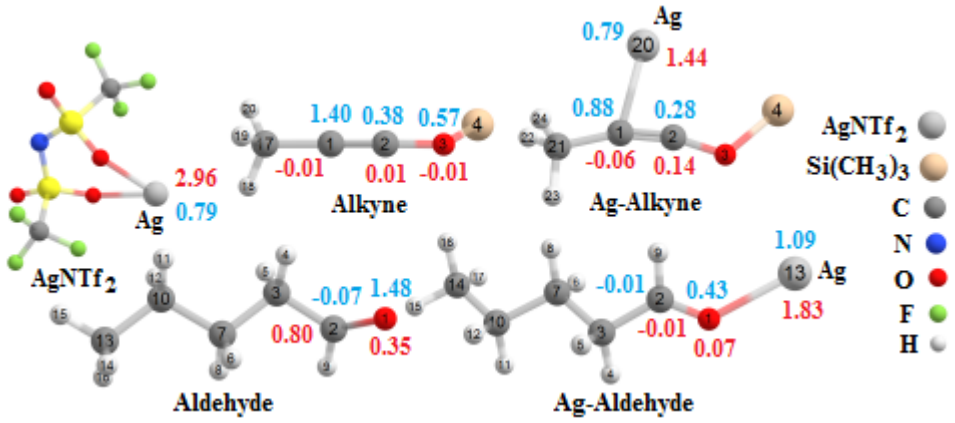
الجدول 2: قيم المؤشرات النيكليوفيلية الإلكتروفيلية الشاملة (eV) للكواشف مع قيم انتقال الكثافة الإلكترونية العامة (GEDT) ذات الصلة بالحالتين TS1b وTS1 ذات الصلة بالمسارين 1 و2 على الترتيب.

R	μ	η	ω	N	GEDT	
					TS1	TS2
Ag-complex	-4.84	3.80	3.09	1.38	0.44	0.14
Alkyne	-2.06	6.89	0.31	2.61		
Aldehyde	-3.41	5.32	1.09	2.06		
Ag-Alkyne	-3.90	4.45	1.71	1.99		
Ag- Aldehyde	-4.13	4.17	2.04	1.91	-	-

الجدول 3: قيم المؤشرات النيكليوفيلية الإلكتروفيلية الموضعية (eV) لمعقد الفضة الألكيني والألدهيدي، وكذلك للألكين والألدهيد مع وظائف Parr.

Molecule	Atom	Parr Function		Electrophilic indices	Nuclophilic indices
		P_k^+	P_k^-	ω_k	N_k
Ag-complex	Ag	0.96	0.57	2.96	0.79
Aldehyde	O1	0.32	0.72	0.35	1.48
	C2	0.74	-0.03	0.80	-0.07
Alkyne	C1	-0.01	0.53	0.00	1.40
	C2	0.01	0.15	0.00	0.38
	O3	-0.02	0.22	-0.01	0.57
					تابع للجدول 3
Ag-Alkyne	C1	-0.04	0.44	-0.06	0.88
	C2	0.14	0.17	0.28	0.14
Ag-Aldehyde	O1	0.03	0.23	0.07	0.43
	C2	-0.01	0.01	-0.01	-0.01

مؤشر أعلى مما هو للألدهيد، في حين أن المؤشرات النيوكليوفيلية المقابلة تصبح أقل من تلك العائدة إلى الألدهيد. وينطبق الشيء نفسه عند مقارنة **Ag-Aldehyde** والألكين. وبذلك، فعند ارتباط **Ag-alkyne** بالألدهيد، تنتقل الكثافة الإلكترونية من الألدهيد إلى **Ag-alkyne**، في حين يزداد تدفق الكثافة الإلكترونية من الألكين إلى **Ag-Aldehyde** عند ارتباطهما، مما يجعل التفاعل أكثر أيونيةً [36]. وهذا يتفق مع قيم GEDT [37] لكل من الحالتين الانتقاليتين **TS1a** و**TS1** الموافقتين للمسارين 1a و2 على الترتيب (انظر الجدول 2). يعرض الشكل 11 توزع المؤشرات النيوكليوفيلية والإلكتروفيلية الموضعية على المراكز الذرية للمواد المتفاعلة.

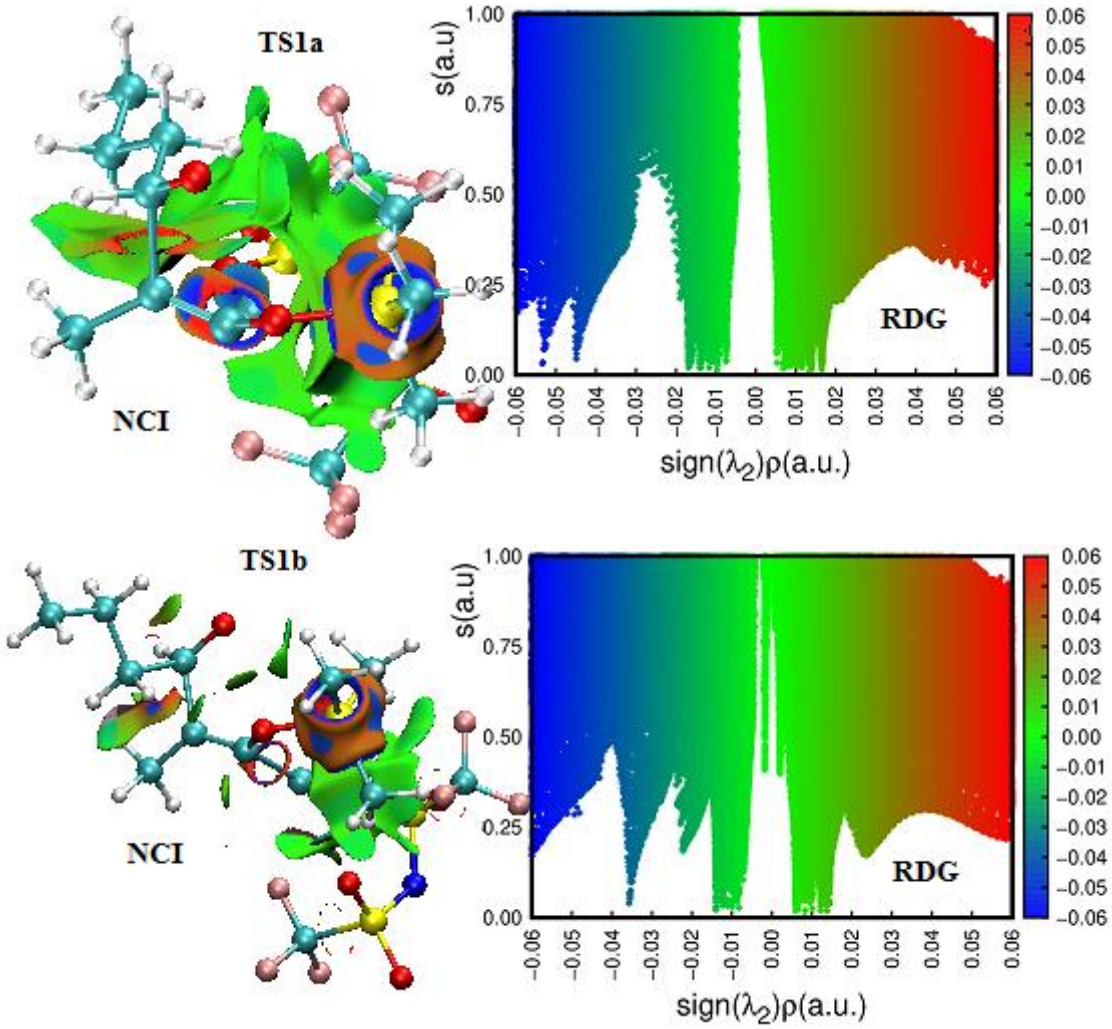


الشكل 11: توزع المؤشرات النيكليوفيلية والإلكتروفيلية الموضعية على بعض المراكز الذرية للكواشف. تمثل الذرة Ag في المركبين Ag-Alkyne وAg-Aldehyd المحفز $AgNTf_2$.

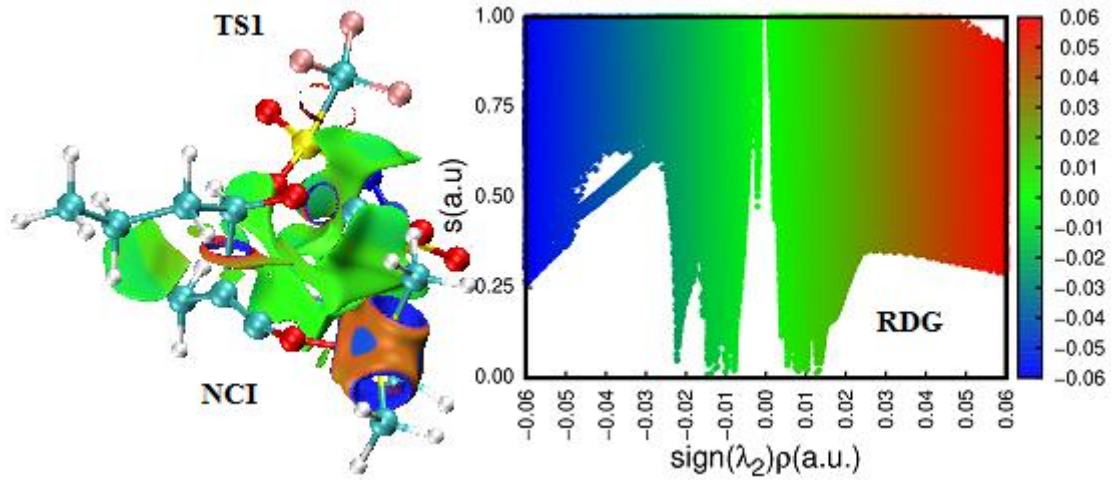
يتضح من الشكل 11 أن ذرة الفضة في معقد الفضة هي المركز الأقوى إلكتروفيلياً (ω_{Ag} = 2.69 eV) مقارنة بالمراكز الأخرى في الألدهيد والألكين، وتعد ذرة الأكسجين O1 في الألدهيد الأقوى نيكليوفيلياً (N_{O1} = 0.88 eV)، تليها ذرة الكربون C1 في الألكين (N_{C1} = 1.40 eV). وهكذا، تقوم ذرة الفضة هجوماً نيكليوفيلياً على الذرة O1 في الألدهيد أو ذرة C1 في الألكين لتشكيل إما **Ag-Aldehyde** أو **Ag-alkyne**. ويعد الأخير الأرجح (الأكثر تلقائيةً)، وهذا ما يتوافق مع طاقة جيبس الحرة لتكوين هذا المُركّب، حيث $\Delta\Delta G$ = 9.1 kcal/mol كما ذكرنا سابقا. فضلاً عن ذلك، نلاحظ من الشكل 10 أن ذرة الفضة Ag13 في المركب **Ag-Aldehyde** هي المركز الأقوى إلكتروفيلياً (ω_{Ag13} = 1.83 eV)، وأن ذرة الكربون C1 في الألكين هي المركز الأقوى نيوكليوفيلياً (N_{C1} = 1.40eV). وبذلك، يحدث هجوم نيوكليوفيلي لذرة الفضة على مركز C1 لتكوين حالة وسطية **In1** الموافقة للمسار 2. أما الحالتان الوسيطتان **In1a** أو **In1b** للمسار 1 فتنتجان عن هجوم إلكتروفيلي للمركز O1 في الألدهيد (N_{O1} = 1.48 eV) على مركز Ag13 في مركب **Ag-alkyne** (ω_{Ag32} = 1.44 eV). بالمقابل، يكون تشكل **In1** في المسار 2 أكثر احتمالًا، إذ ينتج عن هجوم ذرة الفضة للمركب **Ag-aldehyde**، الذي يتميز بمؤشر إلكتروفيلي أعلى (ω_{Ag13} = 1.83 eV) مقارنةً بالحالتين الوسطيتين السابقتين.

9- التفاعلات غير التساهمية لحالات الانتقال TS1a وTS1b وTS1

تقدم مؤشرات التأثيرات المبادلة غير التكافؤية (NCI) معلومات حول التأثيرات التكافؤية وغير التكافؤية للجزيئات، بما في ذلك التأثيرات التجاذبية (الأسطح الزرقاء)، والتنافرية (الأسطح الحمراء)، وتأثيرات فان دير فالس (الأسطح الخضراء)، وغيرها من التأثيرات الأخرى، مما تظهر بدورها استقرار الجزيئات، وخاصةً للحالات الانتقالية التي تُصادف في آلية التفاعل. يُظهر الشكلان 12 و13 اسطح التأثيرات المتبادلة التكافؤية وغير التكافؤية مع تدرج الكثافة المُخفَّضة (RDG) بدلالة إشارة $\lambda^2\rho(r)$ [40-38] للحالات الانتقال **TS1a** و**TS1b** و**TS1** للمسارين 1 و2. نلاحظ من هذين الشكلين أن المناطق الخضراء (قوى فان دير فالس) في الحالة الانتقالية **TS1a** منتشرة بصورة أوسع من تلك العائدة للحالة الانتقالية **TS1b**. يُشير مخطط RDG إلى أن المناطق الحمراء (التنافر) في الحالة الانتقالية **TS1b** أكثر امتدادًا من تلك الموجودة في الحالة الانتقالية **TS1a**، مما يشير إلى أن الحالة الانتقالية **TS1a** أكثر استقرارًا من الحالة **TS1b**، وهذا ما يتوافق مع طاقات جيبس الحرة، حيث ΔG(**TS1a**) < ΔG(**TS1b**) بمقدار 5.3 kcal/mol.



الشكل 12. مؤشرات NCI للحالتين الانتقاليتين TS1a وTS1b مع مخطط RDG (isovalue = 0.55).



الشكل 13. مؤشرات NCI للحالة الانتقالية TS1 مع مخطط RDG (isovalue = 0.55).

الاستنتاجات والتوصيات:

تبعاً لنتائج الدراسة النظرية لتفاعل ألكنة الألدهيد باستخدام سيلوكسي الألكين تم التوصل إلى أهم الاستنتاجات الآتية:

1. لا يمكن حدوث تفاعل الألكنة غير المحفز بسبب مصادفته حواجز طاقة مرتفعة، وتحصل مرحلة التحلق عند ارتباط الذرة C2 للألدهيد مع C1 للألكين، وهذا يتوافق مع تحليل المؤشرات النيكليوفيلية والإلكتروفيلية الموضعية للكواشف.

2. يحدث تفاعل الألكنة بآلية تضم مسارين، أحدهما متعلق بتنشيط الألكين (المسار 1)، والآخر بتنشيط الألدهيد (المسار 2)، ويمكن أن يضم المسار 1 حالتين a و b، ويعد المسار 2 السائد طاقةً بنحو 10.8 kcal/mol مقارنة بالمسار 1a المفضل عن المسار 1b من حيث طاقة جيبس الحرة بنحو 5.3 kcal/mol.

3. لدى مقارنة استخدام الطريقتين SMD و PCM بوجود مذيبات مختلفة لتحسين الحالات المستقرة في الحالة الغازية باستخدام المستوى النظري MN12L/6-311+G(d)، تقدم الطريقة SMD حواجز طاقة حرة أخفض مقارنة بالطريقة PCM، وتشير النتائج إلى أن أخفض حاجز طاقة حرة يعزى إلى وجود مذيب التولوين مقارنة بالمذيبات الأخرى، وبذلك يعد الأنسب. عند تحسين البنى المستقرة المحددة عند المستوى النظري MN12L/6-31G(d) مع الطريقة SMD بوجود DCM والتولوين، لوحظ أيضاً أن أخفض حاجز طاقة حرة يعود إلى التولوين مقارنة بالمذيب DCM المستخدم تجريبياً.

4. يتوافق تحليل المؤشرات النيوكليوفيلية والإلكتروفيلية الشاملة والموضعية مع تحليل حواجز الطاقة للتفاعل المحفز وغير المحفز، كما يشير تحليل مؤشرات التأثيرات المتبادلة غير التكافؤية (NCI) وكذلك RDG إلى أن الحالة الانتقالية **TS2** لمرحلة التحلق للمسار 2 أكثر استقرارا من الحالة **TS1a** للمسار 1a السائد.

References:

[1]T. Takeda, "Modern carbonyl olefination-methods and applications," *Synthesis.*, no. 09 (2004): 1532-1532.

[2]M. R. Becker, R. B. Watson, and C. S. Schindler, "Beyond olefins: new metathesis directions for synthesis," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 47, pp.7867-7881, 2018.

[3]H. Vieregge, H. M. Schmidt, J. Renema, H. J. T. Bos, and J. F. Arens, "Chemistry of acetylenic ethers 84: Addition of aldehydes, ketones, esters and amides to 1-alkynyl ethers under the influence of Lewis acids; direct formation of α, β-unsaturated esters," *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas.*, vol. 85, no. 9 (1966): 929-951.

[4]S. I. Pennanen, "A new, facile synthesis of the 3-methyl-2 (5H)-furanoid structural unit from ketones," *Tetrahedron Lett.*, vol. 21, no. 7 (1980): 657-658.

[5]J. Pornet, A. Rayadh, and L. Miginiac, "Reaction de cycloaddition entre L'ethoxy-1 trimethylsilyl-3 propyne-1 et les acetals: Synthese de carbethoxy-2 trimethylsilanes allyliques, dieniques ou enyniques diversement substitues," *Tetrahedron Lett.*, vol. 27, no. 45 (1986): 5479-5482.

[6]C. J. Kowalski, and S. Sakdarat, "Trisubstituted olefins via ester-derived (silyloxy) acetylenes: a highly stereoselective alternative to the Horner-Wadsworth-Emmons reaction," *J. Org. Chem.*, vol. 55, no. 7 (1990): 1977-1979.

[7]J. Sisko, A. Balog, and D. P. Curran, "Annulative ring expansions. Direct conversion of. omega.-alkynyl acetals to polycyclic unsaturated ketones," *J. Org. Chem.*, vol. 57, no. 16 (1992): 4341-4342.

[8]D. Zakarya, A. Rayadh, M. Samih, and T. Lakhlifi, "Substituent effect on the chemical behaviour of some α-halogenated ketones and aldehydes with 1-ethoxy-3-trimethylsilylprop-1-yne," *Tetrahedron Lett.*, vol. 35, no. 15 (1994): 2345-2348.
[9]A. Hayashi, M. Yamaguchi, and M. Hirama, "SbF5-Promoted Addition of Aldehydes to Alkynes," *Synlett.*, no. 02 (1995): 195-196.
[10] M. Oblin, J. M. Pons, J. L. Parrain, and M. Rajzmann, "Experimental evidence for a [2+ 2] mechanism in the Lewis acid-promoted formation of α, β-unsaturated esters from ethoxyacetylene and aldehydes. Synthesis and characterisation of 4-ethoxyoxetes," *Chem. Commun 16* (1998): 1619-1620.
[11] G. S. Viswanathan, and C. J. Li, "A highly stereoselective, novel coupling reaction between alkynes and aldehydes," *Tetrahedron Lett.*, vol. 43, no. 9 (2002): 1613-1615.
[12] K. C. Kurtz, R. P. Hsung, and Y. Zhang, "A ring-closing yne-carbonyl metathesis of ynamides," *Org. Lett.*, vol. 8, no. 2 (2006): 231-234.
[13] L. You, Z. F. Al-Rashid, R. Figueroa, S. K. Ghosh, G. Li, T. Lu, and R. P. Hsung, "A two-carbon homologation of aldehydes and ketones using ynamides," *Synlett.*, no. 11 (2007): 1656-1662.
[14] M. Curini, F. Epifano, F. Maltese, and O. Rosati, "Ytterbium triflate promoted coupling reaction between aryl alkynes and aldehydes," *Synlett.*, no. 04 (2003): 0552-0554.
[15] J. U. Rhee, and M. J. Krische, "Alkynes as synthetic equivalents to stabilized Wittig reagents: intra-and intermolecular carbonyl olefinations catalyzed by Ag (I), BF3, and HBF4," *Org. Lett.*, vol. 7, no. 12 (2005): 2493-2495.
[16] T. Jin, and Y. Yamamoto, "Gold-catalyzed intramolecular carbocyclization of alkynyl ketones leading to highly substituted cyclic enones," *Org. Lett.*, vol. 9, no. 25 (2007): 5259-5262.
[17] A. Saito, M. Umakoshi, N. Yagyu, and Y. Hanzawa, "Novel one-pot approach to synthesis of indanones through Sb (V)-catalyzed reaction of phenylalkynes with aldehydes," *Org. Lett.*, vol. 10, no. 9 (2008): 1783-1785.
[18] G. Büchi, J. T. Kofron, E. Koller, and D. Rosenthal, "Light catalyzed organic reactions. V. 1 The addition of aromatic carbonyl compounds to a disubstituted acetylene," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 78, no. 4 (1956): 876-877.
[19] L. E. Friedrich, and J. D. Bower, "Detection of an oxetene intermediate in the photoreaction of benzaldehyde with 2-butyne," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 95, no. 20 (1973): 6869-6870.
[20] C. J. Kowalski, and K. W. Fields, "Alkynolate anions via a new rearrangement: the carbon analog of the Hofmann reaction," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 104, no. 1 (1982): 321-323.
[21] M. Shindo, Y. Sato, K. Shishido, "A highly stereoselective synthesis of tri- and tetrasubstituted olefins via ynolates," *Tetrahedron* Lett., vol. 39, no. 27 (1998): 4857-4860.
[22] M. Shindo, Y. Sato, K. Shishido, "Stereoelectronic Effect on Stereoselective Olefination of Ketones Providing Tetrasubstituted Olefins via Ynolates," *J. Org. Chem*., vol. 65, no. 17 (2000): 5443-5445.
[23] M. Shindo, K. Matsumoto, S. Mori, and K. Shishido, "The first general method for Z-selective olefination of acylsilanes via ynolate anions providing multisubstituted alkenes," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 124, no. 24 (2002): 6840-6841.
[24] M. Shindo, Y. Sato, T. Yoshikawa, R. Koretsune, and K. Shishido, "Stereoselective olefination of unfunctionalized ketones via ynolates," *J. Org. Chem.*, vol. 69, no. 11 (2004): 3912-3916.
[25] M. Shindo, T. Yoshikawa, Y. Itou, S. Mori, T. Nishii, and K. Shishido, "Heteroatom-Guided Torquoselective Olefination of α-Oxy and α-Amino Ketones via Ynolates," *Chem. Eur. J.*, vol. 12, no. 2 (2006): 524-536.

[26] M. Shindo, T. Kita, T. Kumagai, K. Matsumoto, and K. Shishido, "Synthesis of tetrasubstituted and functionalized enol ethers by E-selective olefination of esters with ynolates," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 128, no. 4 (2006): 1062-1063.
[27] T. Yoshikawa, S. Mori, and M. Shindo, "The effect of alkynyl groups on torquoselectivity. Highly stereoselective olefination of alkynyl ketones with ynolates," *J. Am. Chem. Soc.*, v*ol.* 131, no. 6 (2009): 2092-2093.
[28] Y. Yamaoka, H. Imahori, M. Namioka, R. Nishina, Y. Kobori, M. Ueda, M. Shindo, and K. Takasu, "Entry into Lithium Ynolates from α, α, α-Tribromomethyl Ketones: Synthesis of Cyclobutenes via the [2+2] Cycloaddition with α,β-Unsaturated Carbonyls," *Org. Lett.*, vol. 26, no. 9 (2024): 1896-1901.
[29] R. F. Sweis, M. P. Schramm, and S. A. Kozmin, "Silver-catalyzed [2+2] cycloadditions of siloxy alkynes," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, no. 24 (2004): 7442-7443.
[30] J. Sun, V. A. Keller, S. T. Meyer, and S. A. Kozmin, "Silver-Catalyzed Aldehyde Olefination Using Siloxyalkynes," *Adv. Synth. Catal.*, vol. 352, no. 5 (2010): 839-842.
[31] R. Peverati, and D. G. Truhlar, "An improved and broadly accurate local approximation to the exchange–correlation density functional: The MN12-L functional for electronic structure calculations in chemistry and physics," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 14, no. 38 (2012): 13171-13174.
[32] A. V. Marenich, C. J. Cramer, and D. G. Truhlar, "Universal solvation model based on solute electron density and on a continuum model of the solvent defined by the bulk dielectric constant and atomic surface tensions," *J. Phys. Chem. B*, vol. 113, no. 18 (2009): 6378-6396.
[33] M. J. Frisch, C. W. Trucks, H. B. Schlegel, *et al. Gaussian 16*, Revision B.01. Gaussian, Inc., Wallingford. CT, USA, 2016.
[34] M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, V. Barone, "New developments in the polarizable continuum model for quantum mechanical and classical calculations on molecules in solution," *J. Chem. Phys.*, vol. 117, no. 1 (2002): 43-54.
[35] J. Contreras-García, E. R. Johnson, S. Keinan, R. Chaudret, J. P. Piquemal, D. N. Beratan, and W. Yang, "NCIPLOT: a program for plotting noncovalent interaction regions," *J. Chem. Theory Comput.*, vol. 7, no. 3 (2011): 625-632.
[36] L. R. Domingo, M. Ríos-Gutiérrez, and P. Pérez, "Applications of the conceptual density functional theory indices to organic chemistry reactivity," *Molecules.*, vol. 21, no. 6 (2016): 748.
[37] L. R. Domingo, P. Pérez, and J. A. Sáez, "Understanding the local reactivity in polar organic reactions through electrophilic and nucleophilic Parr functions," *RSC Adv.*, vol. 3, no. 5 (2013): 1486-1494.
[38] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*. Oxford, U.K.: Clarendon Press, 1990.
[39] P. S. V. Kumar, V. Raghavendra, and V. Subramanian, "Bader's Theory of Atoms in Molecules (AIM) and its Applications to Chemical Bonding," *J. Chem. Sci.*, vol. 128, no. 10 (2016): 1527-1536.
[40] R. F. W. Bader, and H. Essén, "The characterization of atomic interactions," *J. Chem. Phys.*, vol. 80, no. 5 (1984): 1943-1960.